


METHOD FOR PRODUCING FINE FIBROUS POLYMERIC WEB

Patent number: JP2002249966
Publication date: 2002-09-06
Inventor: LEE WHA SEOP; JO SEONG MU; SUKU WON CHUN;
CHOI SUNG WON
Applicant: KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY
Classification:
- **international:** D04H1/72; H01M2/16; H01M8/02; H01M10/39
- **european:** B01D39/16B4
Application number: JP20010382608 20011217
Priority number(s): KR20010003685 20010126

Also published as: US2002100725 (A1)**Abstract of JP2002249966**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production process for fine fibrous polymer web in which the electrospinning process is utilized to achieve the large-volume and high-speed production of the objective web suitable for a large volume production. **SOLUTION:** A polymer solution in which high polymer is dissolved in a volatile solvent is maintained in a temperature range from 40 deg.C to the boiling point of the solvent and is subjected to the electrospinning process whereby the polymer web of fine fibers accumulates on the collector. The resultant porous polymer web of the fine fibrous form can be applicable to a variety of industrial fields, for example, as a separator or an electrolyte membrane in the secondary cell, an electrolyte membrane or separator for the secondary metal cell, an electrolyte membrane or separator for sulfur-based secondary cell, a separator for fuel cell, filter and the like.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTC)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-249966

(P2002-249966A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
D 0 4 H 1/72		D 0 4 H 1/72	A 4 L 0 4 7
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 5 H 0 2 1
// H 0 1 M 8/02		8/02	B 5 H 0 2 6
10/39		10/39	Z 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-382608 (P2001-382608)
(22) 出願日 平成13年12月17日 (2001. 12. 17)
(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 0 0 3 6 8 5
(32) 優先日 平成13年 1 月26日 (2001. 1. 26)
(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 595001181
コリア インスティテュート オブ サイ
エンス アンド テクノロジー
大韓民国、ソウル、スンブクーク ハウォ
ルゴクードン 39-1
(72) 発明者 ワ・ソプ・リー
大韓民国、ソウル、カンナムーク、チョン
ダムードン 60、サムスンチョンダムゴン
ウォン・アパートメント 103-601
(74) 代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細繊維状高分子ウェブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電荷誘導紡糸工程を用いて大容量且つ高速に製造することを可能にした、大量生産に好適な微細繊維状の高分子ウェブの製造方法を提供する。

【解決手段】 高分子溶媒として揮発性溶媒を用いて高分子を溶解した高分子溶液を、40℃から溶媒の沸点以下の温度範囲に維持して、電荷誘導紡糸工程により紡糸し、コレクタ上に累積される微細繊維状の高分子ウェブを得る。製造された微細繊維状の多孔性高分子ウェブは、二次電池のセパレータ或いは電解質膜、2次金属電池の電解質膜或いはセパレータ、硫黄系二次電池の電解質膜或いはセパレータ、燃料電池のセパレータ、フィルタ等の様々な産業分野に応用可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子溶媒として揮発性溶媒を用いて高分子を溶解した高分子溶液を製造する段階と、前記高分子溶液を電荷誘導紡糸工程により紡糸する段階、及びコレクタ上に累積される微細繊維状高分子ウェブを得る段階とを含む微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項2】 前記揮発性溶媒は、揮発性の高いアセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、水、ベンゼン、ベンジルアルコール、1, 4-ジオキサン、プロパノール、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、塩化メチレン、フェノール、ピリジン、トリクロロエタン、酢酸から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項3】 前記揮発性溶媒は揮発性の高いアセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、水、ベンゼン、ベンジルアルコール、1, 4-ジオキサン、プロパノール、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、塩化メチレン、フェノール、ピリジン、トリクロロエタン、酢酸から選択された少なくとも1種と、揮発性が相対的に低いN, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、アセトニトリル、N-メチルモルホリン-N-オキシド、ブチレンカーボネート、1, 4-ブチロラクトン、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジオキサラン、エチルメチルカーボネート、メチルホルマート、3-メチルオキサゾリジン-2-オン、メチルプロピオネート、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホランから選択された少なくとも1種との混合溶媒であることを特徴とする請求項1に記載の微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項4】 前記電荷誘導紡糸工程の操作空間の相対湿度は0~40%であることを特徴とする請求項1に記載の微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項5】 前記電荷誘導紡糸工程の操作中の高分子溶液の温度を、40℃以上、前記溶媒の沸点以下の温度範囲に維持することを特徴とする請求項1に記載の微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項6】 前記高分子溶液の製造に用いられる高分子の含量は、前記溶媒の0.1~40重量%であることを特徴とする請求項1に記載の微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項7】 前記高分子は、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル

メタクリレート共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン-アクリレート共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン12、ナイロン-4, 6などのナイロン系、アラミド、ポリベンズイミダゾール、ポリビニルアルコール、セルロース、酢酸セルロース、酢酸セルロースブチレート、ポリビニルピロリドン-酢酸ビニル、ポリ(ビス-(2-(2-メトキシエトキシエトキシ))ホスファゼン)、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミド、ポリこはく酸エチレン、ポリアニリン、ポリエチレンサルファイド、ポリオキシメチレン-オリゴ-オキシエチレン、SBS共重合体、ポリヒドロキシ酪酸、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンオキサイド、コラーゲン、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリD, L-乳酸-グリコール酸共重合体、ポリアリレート、ポリプロピレンフマレート、ポリカプロラクトンなどの生分解性高分子、ポリペプチド、タンパク質などのバイオポリマー、コールタールピッチ、石油ピッチなどのピッチ系などの溶融または適正溶媒に溶解可能な様々な高分子が適用可能であり、これらの共重合体から選択された1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項8】 前記高分子にエマルジョン或いは有機または無機物の粉末を混合して用いることを特徴とする請求項7に記載の微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項9】 前記コレクタは、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiCrO_2 、 LiVO_2 、 LiFeO_2 、 LiTiO_2 、 LiScO_2 、 LiYO_2 、 LiNiVO_4 、 LiNiCoO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} から選択された少なくとも1種の物質で構成される正極；または黒鉛、コークス、ハードカーボンを含む炭素材料、錫酸化物、前記物質のリチウム化合物、金属リチウム及びリチウム金属合金などで構成される群から選択された少なくとも1種の物質で構成される負極であることを特徴とする請求項1に記載の微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項10】 前記コレクタは、その上部にろ過媒体が載置されたことを特徴とする請求項1に記載の微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項11】 前記電荷誘導紡糸工程にて操作空間内に空気を注入しながら、前記溶媒を多量に含む空気を外部に強制排出する段階を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の微細繊維状高分子ウェブの製造方法。

【請求項12】 請求項1乃至請求項11からいずれか一項により製造された微細繊維状高分子ウェブ。

【請求項13】 請求項1乃至請求項11からいずれか一項により製造された微細繊維状高分子ウェブをろ過媒体に積層またはコーティングして製造されたフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細繊維状高分子ウェブの製造方法に係り、より具体的には電荷誘導紡糸工程(electrospinning)を用いて大容量且つ高速に製造することを可能とする大量生産に好適な微細繊維状の高分子ウェブの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】微細及び極微細繊維状の高分子ウェブは、リチウム二次電池のセパレータ或いは電解質膜、リチウム金属二次電池の電解質膜或いはセパレータ、硫黄系二次電池の電解質膜或いはセパレータ、燃料電池のセパレータ、フィルタ、医療用創傷包帯(wound dressing)、医療用バリアウェブ(barrier web)、医療用組織培養支持体(scaffold)、MEMS/NEMS(micro- or nanoelectrical mechanical and optical systems)用センサなどの用途に用いることができ、更に製造された高分子ウェブを炭化或いは黒鉛化することにより電極材料、水素貯蔵用媒体などの素材にも活用することができる。

【0003】既存の繊維製造技術、即ち溶融紡糸(melt spinning)、湿式紡糸(wet spinning)、乾式紡糸(dry spinning)、乾湿式紡糸(dry jet-wet spinning)などは、高分子溶融体或いは溶液を機械的な力でノズルを通して押出して紡糸した後、これを凝固或いは固化して繊維を製造する。このような既存の繊維製造工程を用いれば、数〜数十 μ mの直径を有する繊維製造が可能であり、また現在の超極細糸技術により直径サブミクロン〜数 μ mの超極細糸の繊維製造が可能であるが、適用可能な高分子に制限があり、また繊維の一部を解かし出す方法などを必ず経由せねばならない場合、非常に複雑な工程が伴うという問題点がある。

【0004】従来一般的には空気圧などを用いて液体或いは粉体を噴射しながら、効率をより高めるために高電圧を印加して高い塗布効率と均一な塗布を実現しようとする工程が行われた。該工程は微細粒子(大概ミクロンメートルサイズの直径)の吐出により行われ、塗色に用いられる電気塗装、粉体塗装及び農薬散布工程、冷間圧延のオイラー(oiler)工程などがこれに該当し、主として用いられる物質としては、液体の低分子量の有機物或いは粉末が多く、液体の場合低粘度のものが殆どであり、高粘度のものでも高分子でない有機物であるため放射性は有していなかった。

【0005】前記原理を高分子に適用したのは最近のことであり、高分子特有のレオロジー的特性により、nm領域の直径を有する繊維を製造できることがわかり、既存の工程と区分して電荷誘導紡糸工程(electrospinning)という用語が主として使用され始めた。

【0006】電荷誘導紡糸工程は、高分子溶融体、高分子溶液など様々な種類の高分子に適用可能であり、数nmの直径を有する繊維の製造も可能であると最近報告さ

れている。このような小さな直径の繊維は、既存の繊維と比べて比表面積が非常に高く、高い気孔度(porosity)を有する高分子ウェブの製造を可能とし、既存の製品においては得られにくい新たな物性を提供することができる。更に、電荷誘導紡糸工程は液体から直接高分子ウェブを製造する工程であるため、その工程が非常に単純である。

【0007】これと関連した報告には、DoshiとRenekerの“Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers”(J. Electrostatics, 35, 151-160 (1995))とH. Fongなどの“Beaded nanofibers formed during electrospinning”(Polymer, 40, 4585-4592 (1992))などがある。これに対する更に異なる応用としてMichel M. Bergshoeffなどが“Transparent Nanocomposites with Ultrathin, Electrospun Nylon-4, 6 Fiber Reinforcement”(Adv. Mater., 11, 16, 1362-1365 (1999))などにおいて、複合材料としての可能性を提示した。また、Frankなどが提示した米国特許第6106913号によると、電荷誘導紡糸法とエアヴォータックススピニング(air vortex spinning)技術を結合することにより、糸(yarn)を製造するのに用いられる4 μ mから1nmの繊維を製造できるとの報告があり、また米国特許6110590は電荷誘導紡糸法を用いて2〜2000nmの直径を有する生分解性シルクを製造することを開示している。また、本発明者によるPCT/KR00/00500, PCT/KR00/00498, PCT/KR00/00501, PCT/KR00/00499は、電荷誘導紡糸工程によるセパレータ及び電解質膜とそれを用いたリチウム二次電池の製造方法について開示している。

【0008】電荷誘導紡糸工程による多孔性高分子ウェブの製造工程は、高分子溶液を微細な孔を通して押し出しながら同時に電場を掛けると溶媒が揮発し、凝固しながら一定距離下段部に位置するコレクタの表面に繊維状に形成される。前記高分子ウェブは数nm〜数千nmの間の直径を有する繊維が3次元のネットワーク構造を成して積層された形態であり、単位体積当たりの表面積が非常に大きい。従って、他の製造方法により製造した高分子ウェブと比べて非常に大きな気孔度と比表面積を有する。

【0009】また、液体から直接固体の高分子ウェブの形態へと製造されるため、装置と製造工程が非常に簡単であり、更に製造時間が短縮されるため、経済性が非常に高い。また、工程条件を変更することにより製造しようとするウェブの繊維の直径(数nm〜数千nm)、膜の厚さ(数 μ m〜数千 μ m)と気孔のサイズとを簡単に調節することができるため、必要に応じて、数々の形態と厚さを有する多孔性高分子ウェブの製造が可能な利点がある。

【0010】電荷誘導紡糸工程において、オリフィス上

にぶら下がった液滴に高電圧を印加したとき生じる現象はテーラーコーン(Taylor cone)と言われその研究が進んでいる。ぶら下がってしようとする溶液の表面張力を電荷の力が凌駕する時、ストリームを形成しながらコレクタの方向に吐出が起こることになる。液体の低分子量有機物の場合は微細な液滴として噴射されるが、高分子溶液の場合は粘度が高く高分子溶液のレオロジー的な特性により1つのストリームを形成し、このストリームはテーラーコーンから遠ざかるに連れて直径が減少し、直径の減少により電荷が集中するに従って再び幾つものストリームに分かれる。この時、幾何級数的に大きくなる広い表面積により液体の高分子溶液が急速に凝固すると同時に溶媒の揮発が生じ、到達するコレクタの表面には固体の繊維が絡まった高分子ウェブが形成される。大概高分子溶液から固体繊維に変化するオリフィス或いはノズルからコレクタまでの移動時間は1秒未満であり、大概1/10~1/100秒の時間が経過することが知られている。

【0011】この時、印加する電圧を高めないまま過度に吐出量を増加させると繊維でない液滴或いは液滴と繊維の混在した高分子ウェブが形成され、また印加する電圧を高めすぎると吐出される高分子ストリームが不安定なため制御が難しくなる。従って、適正水準の電圧が印加される条件にて操業することが非常に重要となる。

【0012】一般的に印加される電圧を高めたり吐出量を増加させると、テーラーコーンから出るストリームの太さが太くなるため、より大きな直径を有する繊維の高分子ウェブを形成することになる。しかし、このように太い繊維を製造する電荷誘導紡糸工程は従来の紡糸技術による繊維の製造技術と比べて生産性の側面で非常に不利である。

【0013】また、電荷誘導紡糸工程は、電荷の力に大きく依存する工程であるため、電荷誘導紡糸工程を用いて従来の繊維製造技術により製造された繊維より微細な直径を有する繊維の高分子ウェブを製造する場合、既存の繊維製造工程と比べて相対的にノズルからの吐出量が少なくなるため大量生産には不利となる。

【0014】電荷誘導紡糸工程により高分子ウェブを大量生産或いは高速生産するためには、高分子溶液を吐出するための複数のノズル或いはオリフィスを狭い空間に密集配置して用いることになるため、高分子溶液の溶媒の揮発が容易でなくなり、繊維のウェブでないフィルム状の高分子ウェブが形成される可能性が高くなるため、電荷誘導紡糸工程による高分子ウェブの高速生産或いは大量生産に大きな障害となっている。

【0015】高分子ウェブの生産性を高めるとい側面から見ると、個々のノズル或いはオリフィスでの高分子溶液の吐出量とノズル或いはオリフィスの数を共に増加させることがより有利である。しかし、吐出量を単純に増加させると液滴或いは液滴と繊維が混在した高分子ウ

ェブが形成される恐れがある。

【0016】本発明者らは、しかし、テーラーコーンから初期に出るストリームの太さが太くても、溶媒の揮発性を増加させてストリームの直径を急速に減少させたり、高分子の濃度を大幅に落とさない範囲で高分子溶液の粘度を低めると、吐出量を増加させても製造される高分子ウェブを形成する繊維の太さを増加させず、望みの太さの繊維を有する高品位な高分子ウェブを製造することができる点に着眼し、本発明を完成した。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、電荷誘導紡糸工程による多孔性高分子ウェブの製造方法が多くの特長を有するにも係わらず、実用化の障害となっている大量生産の問題点を解決しようと案出されたものであり、微細繊維状高分子ウェブを高速または大容量に製造することができる高分子ウェブの製造方法を提供することにその目的がある。

【0018】

【課題を解決するための手段】前記のような目的を達成するために、本発明によると、揮発性溶媒に高分子を溶解した高分子溶液を製造する段階と、前記高分子溶液を電荷誘導紡糸工程により紡糸する段階、及びコレクタ上に累積される微細繊維状高分子ウェブを得る段階とを含む微細繊維状高分子ウェブの製造方法が提供される。

【0019】本発明によると、高分子を溶媒に溶解させ、これを電荷誘導紡糸工程を用いて液相から固相に転換させることにより、空隙率の非常に高い高多孔性ウェブが製造される。

【0020】本発明により、高分子ウェブを高速に大量生産するために、電荷誘導紡糸工程に導入される高分子溶液には、高分子を溶解する溶媒に高分子を溶解させることにより得られたものを用いる。

【0021】この時、高分子を溶解させる溶媒として高揮発性の溶媒を用いることにより生産性を高めることができる。テーラーコーンから出た1つのストリームが幾つものストリームに続けて分けられるに従って幾何級数的に大きくなる広い表面積により、高揮発性溶媒を用いる場合に揮発が急激に増加することになる。テーラーコーンから初期に出るストリームの太さが太くても溶媒の揮発を増加させることにより、ストリームの直径を急激に減少させることが可能であるため、生産性を高めながらも望みの太さの繊維を有する高品位の高分子ウェブを得ることができる。

【0022】また、吐出される高分子溶液の温度を高めると、それにより高分子溶液の粘度が低下して溶媒の揮発を高めることになるため、生産性をより高めることができる。

【0023】この時、高分子溶液の温度は、高分子を溶解させるのに用いられる溶媒の沸点を考慮し、40℃以上で且つ溶媒の沸点以下の温度範囲が好適であり、望ま

しくは40～180℃の温度が適当である。この時用いられる加温方法には、ヒータリングバンド(heating band)、オイルジャケット、熱風機などを用いることができる。

【0024】操業中の高分子溶液の温度が、高分子を溶解させるために用いられる溶媒の沸点より高いと、高分子溶液の粘度が急激に上昇して気泡などが発生することにより工程中に高分子溶液の吐出速度が不均一になるため正常操業が不可能であり、また40℃より低い温度で高揮発性の溶媒を用いない場合、急激な揮発の増加を期待し難いため、フィルム状或いは繊維と液滴との混合した高分子ウェブを形成することになり好ましくない。

【0025】本発明の電荷誘導紡糸工程に使用可能な高分子には、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル-メタクリレート共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン-アクリレート共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン12、ナイロン-4, 6などのナイロン系、アラミド、ポリベンズイミダゾール、ポリビニルアルコール、セルロース、酢酸セルロース、酢酸セルロースブチレート、ポリビニルピロリドン-酢酸ビニル、ポリ(ビス-(2-(2-メトキシ-エトキシエトキシ))ホスファゼン)(poly(bis-(2-(2-methoxy-ethoxyethoxy))phosphazene); MEEP)、ポリプロピレンオキサライド、ポリエチレンイミド(PEI)、ポリこはく酸エチレン(poly(ethylenesuccinate))、ポリアニリン、ポリエチレンサルファイド、ポリオキシメチレン-オリゴ-オキシエチレン(poly(oxyethylene-oligo-oxyethylene))、SBS共重合体、ポリヒドロキシ酪酸、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンオキサライド、コラーゲン、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリD, L-乳酸-グリコール酸共重合体、ポリアリレート、ポリプロピレンフマレート(poly(propylene fumalates))、ポリカプロラクトンなどの生分解性高分子、ポリペプチド、タンパク質などのバイオポリマー、コールタールピッチ、石油ピッチなどのピッチ系などの溶融または適正溶媒に溶解可能な様々な高分子が適用可能であり、これらの共重合体及び混合物なども可能である。

【0026】それだけでなく、前記高分子にエマルジョン或いは有機、無機物の粉末を混合して用いることも可能である。本発明において高分子の溶媒として用いられる溶媒には、例えば、(a)揮発性の高いアセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、水、ベンゼン、ベンジルアルコール、1, 4-ジオキサン、プロパノール、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、塩化メチレン、フェノール、ピリジン、トリクロロエタン、酢酸などと、(b)揮発性が相対的に低いN, N-ジ

メチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、1-メチル-2-ピロリドン(NMP)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、アセトニトリル(AN)、N-メチルモルホリン-N-オキシド、ブチレンカーボネート(BC)、1, 4-ブチロラクトン(BL)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジエチルエーテル(DEE)、1, 2-ジメトキシエタン(DME)、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)、1, 3-ジオキサラン(DOL)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルホルマート(MF)、3-メチルオキサソリジン-2-オン(MO)、メチルプロピオネート(MP)、2-メチルテトラヒドロフラン(MeTHF)、スルホラン(SL)などがある。

【0027】好ましくは、高分子を溶解させる溶媒として、前記揮発性の高い溶媒または揮発性の高い溶媒と相対的に低い揮発性を有する溶媒とを混合した混合溶媒を用いれば、溶媒の揮発性を増加させたり溶液の粘度を低下させることができるので、個々のノズルからの吐出量を増加させて生産性を向上させることができる。

【0028】即ち、前記高分子のうちから少なくとも1種の高分子と前記(a)群から選択された少なくとも1種の溶媒、或いは前記高分子のうちから少なくとも1種の高分子と、前記(a)群から選択された少なくとも1種の溶媒と、(b)群から選択された少なくとも1種の溶媒との混合溶媒を混合した後、該混合溶液を加熱しながら攪拌して高分子が溶解した透明な溶液を製造し、該高分子溶液を電荷誘導紡糸装置に用いると高分子ウェブを高速或いは大量に製造できる。

【0029】また、前記電荷誘導紡糸工程により高分子ウェブを大量生産するための操業空間の相対湿度は0～40%の範囲を有するのが好ましい。湿度は大気中の水分含量を意味し、水分は殆ど的高分子に非溶媒の役割を果たすことになる。従って、相対湿度が40%を超過するとテラー-コーンから出たストリームの表面が急速に凝固され、これに伴って小さなストリームに分かれるのが抑制され、繊維状にストレッチングされるのが抑制されることになり球状の液滴が吐出され易い。

【0030】高分子溶液を製造するにあたり、用いられる高分子の含量は、溶媒を基準に0.1～40重量%であることが好ましい。用いられる高分子の含量が40重量%を超過すると、粘度があまりにも高すぎて電気的な力によりストリームを形成し難いため操業が難しく、また0.1重量%未満になると、分子量の低い高分子は粘度が低い液滴が形成され、高分子量を有する高分子も生産性が低くなるため量産には不適合である。

【0031】また、高分子溶液を電荷誘導紡糸工程により固化しながら揮発する溶媒を円滑に除去するために、操業空間に換気用の排気口を取り付けることができる。用いられるノズル或いはオリフィス或いは紡糸バックの

周囲に或いはコレクタの隣に、エアークラフ或いはエアークラフを取り付けて空気を注入し、揮発した溶媒を多量に含んだ空気を排気口へと強制排出させ揮発をより促進させることができる。

【0032】前記の本発明により製造される高分子ウェブの厚さは、任意に調節することができ、その範囲は1 μm ~100 μm の間である。

【0033】1種以上の高分子で構成される高分子ウェブを製造する方法として、電荷誘導紡糸方法は、互いに異なる高分子が溶解している高分子溶液を1つ以上のノズルで紡糸し、高分子が完全に混合した多孔性高分子ウェブを製造する方法や、それぞれの高分子溶液を電荷誘導紡糸装置のそれぞれのバレルに投入してそれぞれのノズルで同時に紡糸することにより、それぞれの高分子繊維が相互間に絡まった形態の多孔性高分子ウェブを製造する方法などがある。

【0034】このような方法で製造された本発明の繊維状の多孔性高分子ウェブは、リチウム二次電池のセパレータ或いは電解質膜、リチウム金属二次電池の電解質膜或いはセパレータ、硫黄系二次電池の電解質膜或いはセパレータ、燃料電池のセパレータ、薄膜電池用電解質膜、フィルタ、医療用創傷包帯、医療用バリアウェブ、医療用組織培養支持体などの用途に用いることができる。製造された高分子ウェブを炭化或いは黒鉛化することにより電極材料、水素貯蔵用媒体などの素材としても活用することができる。

【0035】電荷誘導紡糸工程にて累積される高分子ウェブを集めるために用いられるコレクタは、導電性のある物体であれば何でも用いることができる。非導電体上への累積は導電体コレクタ上に累積板を配置することにより可能となる。また、電荷を有することができればノズルに与えられた電荷と反対の電荷を与えることによりコレクタとして用いることもできる。

【0036】コレクタは平板、多孔板、網状など様々な形態のものが使用可能である。このようなコレクタの特性を用いると様々な分野に適用することができる。従って、本発明の繊維状の多孔性高分子ウェブは、導電性の物体をコレクタとして用いて直接累積させて共に用いる応用分野と、高分子ウェブ単独の膜の形態で用いる応用分野がある。

【0037】本発明の方法により、リチウム二次電池のセパレータに用いる高分子ウェブを製造すると、微視的に数nm~数千nmの直径を有する繊維が積層され、閉気孔の無い構造を有することにより電解質の移動が可能な有効な気孔が形成された膜の製造が可能で、且つ電池組立中にラミネーション工程にて形成された気孔が詰まる可能性が無い。また、既存のベルコア社の電池製造工程のような多孔を形成するための気孔剤を用いないため、製造後に気孔剤が残存して電池の性能を阻害する現象は生じない。

【0038】本発明の方法により製造された高分子ウェブをリチウム二次電池の電解質膜として用いる場合、リチウム二次電池用電極表面上に直接高分子ウェブを形成して多孔性の電解質膜として用いることができ、電極に直接高分子電解質膜を累積することによって電極での界面抵抗を大幅に低下させることができる。具体的には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiCrO_2 、 LiVO_2 、 LiFeO_2 、 LiTiO_2 、 LiScO_2 、 LiYO_2 、 LiNiVO_4 、 LiNiCoO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などから選択された少なくとも1つの物質で構成される正極、または黒鉛、コークス、ハードカーボンなどの炭素材料、錳酸化物及び前記物質のリチウム化合物と金属リチウム及びリチウム金属合金などの群から選択された少なくとも1つの物質で構成される負極などの電極表面に直接高分子ウェブを被覆させることができるため工程の単純化が可能である。高分子が数nm~数千nmの直径を有する繊維で構成された多次元構造を形成しつつ積層されるため、同様な気孔を有する溶媒キャスト方法により製造された膜と比べて、相対的に優れた機械的物性を示す。

【0039】それだけでなく、本発明の方法によると、硫黄系正極にも高分子ウェブの直接的な積層が可能であるため硫黄系電池にも適用可能である。硫黄系電池の正極物質には、有機ジサルファイド化合物が主として用いられる。公知の有機ジサルファイド化合物には、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール($\text{C}_2\text{N}_2\text{S}(\text{SH})_2$, DMCT)、 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (DTG)、s-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3$, TTA)、7-メチル-2, 6, 8-トリメルカプトプリン($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_3$, MTMP)、4, 5-ジアミノ-2, 6-ジメルカプトピリミジン($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2$, DDPy)などがある。

【0040】より具体的に例を挙げると、カーボンサルファイド系、即ち $(\text{SR})_n$ 中のRがカーボンであるポリカーボンサルファイド化合物、或いはこれにポリアニリンなどを添加した有機ジサルファイド複合化合物正極をコレクタとして用いることができる(例、DMCT-ポリアニリン-ポリピロール-銅電極系)。有機ジサルファイド化合物系、即ち充電状態において $[(\text{R}(\text{S})_y)_n]$ で表され、yは2~6、nは20以上であり、Rは1~20側鎖のCを有する脂肪族または芳香族化合物であり、1つ以上の酸素、硫黄、窒素またはフッ素のヘテロ原子を含む正極(例、DMCT正極或いはDMCTとポリアニリンなどと混合した正極)も可能である。活性硫黄系正極、即ち硫黄単独或いはカーボンなどの導電剤との混合物正極もコレクタとして適用可能である。このような電極に高分子ウェブを直接積層することができる。

【0041】前記のような方法で製造された高分子ウェブを負極と正極との間に位置するように積層したり、ロール式に巻いて電池ケースに入れ有機溶媒電解質を注入

した後に密封し電池を製造したり、負極と正極との間に
入れ加熱ラミネーション工程で電極と一体化した後に密
封し電池を製造することができる。

【0042】電池製造の際、注入される有機溶媒電解質
は、リチウム塩を溶解したEC(ethylene carbonate)－
DMC(dimethyl carbonate)溶液、リチウム塩を溶解し
たEC(ethylene carbonate)－DEC(diethyl carbona
te)溶液、リチウム塩を溶解したEC(ethylene carbona
te)－EMC(ethylmethyl carbonate)溶液、リチウム塩
を溶解したEC(ethylene carbonate)－PC(propylene
carbonate)溶液やこれらの混合溶液、これらに低温特
性を向上させるためのMA(methyl acetate)、MP(met
hyl propionate)、EA(ethyl acetate)、EP(ethyl p
ropionate)、BC(butylene carbonate)、 γ －BL(γ
－butyrolactone)、DME(1,2-Dimethoxyethane)、D
MAc(dimethylacetamide)、THF(tetrahydrofuran)
のうち少なくとも1種の成分を添加した溶液からなる群
から選択されたいずれか1種の溶液で構成される。

【0043】また、リチウム二次電池の電解質膜を形成
する工程として、インサイチュー重合工程を採用するこ
とができる。例えば、モノマー或いはPEO(polyethyl
eneoxide)－PPO(polypropyleneoxide)－アクリレ
ートなどのインサイチュー重合を用いた電解質膜を用いる
場合、機械的な強度が不足するため、電解質膜のマトリ
ックスとして不織布が用いられるが、前記不織布を前記
モノマー溶液に浸漬した後にこれを重合させることによ
り、不織布の厚さを有する高分子電解質膜を製造するこ
とができる。しかし、実用化されている既存の不織布
は、メルトブローン方式(Melt Blown)であるか、繊維を
接着剤を用いて連結したウェブであるか、或いは針など
を用いる物理的な方法で互いに絡ませて製造された高分
子ウェブである。従って、このようなウェブは、通常は
数マイクロメートルから数十マイクロメートルの太さを有す
る繊維で構成されたウェブであるため、薄い厚さを有す
る不織布を製造するのが容易ではない。

【0044】二次電池では薄い厚さの高分子電解質がよ
り有利であるため、厚さを任意に調節可能な電荷誘導
糸工程を用いて製造された高分子ウェブがより有利であ
る。またサブマイクロメートルレベルの太さを有する繊維
で構成されるため、高分子ウェブの均一度が高く、これ
を用いてモノマーを含浸させた後に重合して製造された
電解質膜は、マトリックス内に重合体が均一に分布して
おり、均一な物性を示すことができる。

【0045】また、本発明による高分子ウェブは、不織
布或いはろ過紙などのろ過媒体に直接積層して繊維状の
高分子で薄い層をコーティングする場合にも適用可能で
ある。一般的に家庭用及び産業用に用いられる空気ろ過
材には不織布或いはろ過紙などが用いられるが、これよ
りも高効率フィルタとしてはHEPAフィルタとULP
Aフィルタとが用いられる。

【0046】HEPAフィルタは、遊離繊維をろ過材と
して用いた遊離系フィルタと、フッ素樹脂や石英系繊維
をろ過材として用いた非遊離系フィルタなどがあり、大
概の場合、太さが0.3～0.5 μ m、長さが2～3m
mの遊離繊維を水中に分散させた後、細かい網上で脱水
乾燥後、紙の形態にして用いている。しかし、製造工程
上の技術的難点と高価な生産費用により価格が非常に高
い欠点がある。更に、高価であるにも係わらず一定時間
が経過すると交換しなければならないため、維持費用も
やはり高い。

【0047】一般ろ過紙として、本発明による電荷誘導
糸工程を用いてろ過紙表面にナノメータの太さの繊維
状で高分子ウェブを累積すると、あたかもスキン層が形
成されたようにろ過効率を高めることができる。また、
電荷誘導糸工程を用いて不織布表面にナノメータの太
さの繊維状に高分子ウェブを累積すると、不織布にて一
次ろ過後に高分子ウェブにて二次ろ過を行うため、ろ過
効率をより高めることができる。この時、接着力を高め
るためにラミネーションなどの工程を追加して行っても
よい。

【0048】一般ろ過紙或いは不織布などを導電性のコ
レクタ或いは導電性のローラ上に置き、ここに前記電荷
誘導糸工程を適用すると、本発明のナノ繊維状の高分
子ウェブがコーティングされろ過媒体を低価で高効率
に製造することができる。また、電荷誘導糸工程によ
り製造された膜は気孔度が高く空気透過圧力損失が非常
に低いため、ろ過特性の優れた経済的なフィルタ装置が
製造可能である。

【0049】このように、低価な不織布及びろ過紙など
のろ過媒体にスキン形態の微細繊維状高分子ウェブを積
層或いはコーティングすると、高付加価値のフィルタを
製造することができる。また、別途に製造された高分子
ウェブをろ過媒体上に重ねて配置することによりろ過効
率を高めることもできる。

【0050】

【発明の実施の形態】本発明の微細繊維状高分子ウェブ
の製造方法を実施例に基づいてより具体的に説明する。
このような実施例は本発明の例示に過ぎず、発明がこれ
らに限定されるものではない。

【0051】【第1の実施の形態】攪拌器に80gの
N,N-ジメチルホルムアミドを投入した後、ここに2
0gのポリアクリロニトリル重合体(polyscience、分子
量150,000)を入れ、40℃で1時間攪拌して透明な高
分子溶液を得る。

【0052】前記高分子溶液を電荷誘導糸装置のバレル
に投入した後、24個のニードルを取り付けた5つの
マルチノズルを用い、ノズルとバレルをヒーティングバ
ンドで加熱し高分子溶液の温度を60℃に維持する。ノ
ズルに10kVの高電圧を印加し、各ニードルでの高分
子溶液の吐出速度を180 μ l/minとし、ノズルからコ

レクタ間の高さを20 cmに維持し、コレクタには接地したアルミニウム金属板を用いた。コンベヤベルトにより移動するアルミニウム金属板の移動速度は4 m/minで、この時、操業室の相対湿度は25%であった。

【0053】製造された高多孔性高分子ウェブを金属板から分離した。マイクロメータで測定した結果、膜の厚さは50 μmであった。透過電子顕微鏡写真で判定した結果、繊維だけで構成された高分子ウェブであった。製造された高分子ウェブをリチウム二次電池のセパレータとして用いた。

【0054】【第1の比較実施の形態】第1の実施の形態と同一な高分子溶液を製造し、高分子溶液の温度を摂氏25℃に維持しながら同一な環境で高分子ウェブを製造した。製造された高分子ウェブの厚さは40 μmであった。透過電子顕微鏡写真の結果、繊維だけで構成された高分子ウェブではなく、繊維と液滴とが混合したフィルム状の高分子ウェブが製造されたことが確認された。

【0055】【第2の実施の形態】攪拌器に70 gのN, N-ジメチルホルムアミドと10 gジメチルカルボネートとを投入した後、ここに20 gのポリアクリロニトリル重合体を入れ、40℃で1時間攪拌して透明な高分子溶液を得る。各ニードルでの高分子溶液の吐出速度を240 μl/minとし、それ以外は第1の実施の形態と同一な条件で高分子ウェブを製造した。マイクロメータ計で測定した結果、膜の厚さは67 μmであった。製造された高分子ウェブは、透過電子顕微鏡写真から、繊維で構成された高分子ウェブであることが確認された。

【0056】【第2の比較実施の形態】第1の実施の形態と同一な組成の高分子溶液を製造し、各ニードルでの高分子溶液の吐出速度を第2の実施の形態と同一に240 μl/minとし、第1の実施の形態と同一の環境で高分子ウェブを製造した。製造された高分子ウェブの厚さは58 μmであった。透過電子顕微鏡写真の結果、繊維と液滴とが混合したフィルム状の高分子ウェブが製造されたことが確認された。

【0057】【第3の実施の形態】第1の実施の形態と同一な組成と同一な環境で高分子ウェブを製造した。この時、用いた電荷誘導紡糸装置には、マルチノズルバックの周囲にエアナイフを装着し、空気の流速を0.5 m/secとした。コレクタには接地した銅金属ウェブを用いた。コンベヤベルトにより移動する銅金属ウェブの下部には揮発する溶媒の円滑な換気のための排気口を取り付けた。各ニードルでの高分子溶液の吐出速度を200 μl/minとし、第1の実施の形態より吐出量を増加させた。

【0058】製造された高多孔性高分子ウェブをマイクロメータで測定した結果、膜の厚さは53 μmであった。電子顕微鏡写真で判定した結果、繊維状の高分子ウェブが得られた。

【0059】【第4の実施の形態】攪拌器に20 gのジ

メチルアセトアミドと60 gのアセトンとを攪拌し混合した後、ここに20 gのポリフッ化ビニリデン重合体(Attochem, Kynar 761)を入れ、70℃で1時間攪拌し透明な高分子溶液を得る。この高分子溶液を電荷誘導紡糸装置のバレルに投入した後、24個のニードルを取り付けたマルチノズル20個を用い、ノズルとバレルをヒーティングバンドで加熱して高分子溶液の温度を50℃に維持した。コレクタには接地した金属リチウム陰極を用い、ノズルからコレクタ間の高さを15 cmに維持し、ノズルに12 kVの電圧を与えて一定の速度で金属リチウム陰極の両面に吐出されるようにした。各ニードルでの高分子溶液の吐出速度は220 μl/minであり、コンベヤベルトにより移動する金属リチウム陰極の移動速度は20 m/minで、この時、操業室の相対湿度は19%であった。

【0060】製造された高多孔性高分子ウェブをマイクロメータで測定した結果、膜の厚さは44 μmであった。

【0061】【第5の実施の形態】攪拌器に80 gのN, N-ジメチルホルムアミドを投入した後、ここに20 gのポリアクリロニトリル重合体を入れ攪拌して透明な高分子溶液を得る。この高分子溶液を電荷誘導紡糸装置のバレルに投入し、コレクタとして銅板を準備して、ノズルとバレルをヒーティングバンドで加熱して高分子溶液の温度を90℃に維持しながらノズルに10 kVの電圧を与え、一定の高さと一定の速度でコレクタ上に吐出されるようにして、厚さ約90 μmの高分子ウェブを得た。

【0062】製造された高分子ウェブを酸化炉と炭化炉を用いて炭素ウェブを製造した。

【0063】【第6の実施の形態】20 gのジメチルアセトアミドと60 gのアセトンとを攪拌して混合した後、ここに20 gのポリアクリロニトリルを入れ攪拌し透明な高分子溶液を得る。該高分子溶液を電荷誘導紡糸装置のバレルに投入し、ノズルからコレクタ間の高さを20 cmに維持した。ノズルに18 kVの電圧を与えて一定の速度で金属板に吐出させた後、製造された厚さ約30 μmの高多孔性高分子ウェブを金属板から分離して得た。メタクリル酸エチレングリコールエチルカルボネート(ethyleneglycol ethylcarbonate methacrylate)、ジメタクリル酸トリエチレングリコール(tri(ethylene glycol)dimethacrylate)、2-エトキシエチルアクリレート(2-ethoxyethylacrylate)を均一に混合した混合溶液に、前もって製造した多孔性高分子ウェブを浸漬して被膜が形成されるようにした後、これを加熱重合させることにより、機械的強度の優れた30 μmの厚さの薄い、二次電池に使用可能な電解質膜を製造した。

【0064】【第7の実施の形態】第4の実施の形態と同一の組成と同一の環境で高分子ウェブを製造する。コレクタに黒鉛陰極を用いて陰極の両面に吐出するように

10

20

30

40

50

して、厚さ約 50 μm の高多孔性高分子ウェブを積層する。同様な方法で LiCoO_2 正極の一面に厚さ約 50 μm の高多孔性を有する繊維状の高分子ウェブをコーティングする。前記高多孔性高分子ウェブの被覆された黒鉛陰極両面に高多孔性セパレータの被覆された LiCoO_2 正極を、高多孔性の被覆された面が向かい合うようにして、加熱ラミネーション工程で一体化させる。

【0065】【第8の実施の形態】第4の実施の形態と同一の組成と同一の環境にて高分子ウェブを製造する。コレクタである、ポリカーボンサルファイド化合物にポリアニリンなどの添加された有機ジサルファイド複合化合物正極に吐出して、被覆厚さ約 50 μm の繊維状高分子ウェブが積層された有機ジサルファイド複合化合物正極を得た。

【0066】【第9の実施の形態】攪拌器を用いて下記の3種の溶液を得る。80 g のアセトンと 20 g のポリフッ化ビニリデン重合体(Atochem, Kynar 761)とを入れ溶解する(A溶液)。80 g のジメチルアセトアミドと 10 g のポリフッ化ビニリデン重合体(Atochem, Kynar 761)と 10 g のポリアクリロニトリル重合体(Polyscience, 分子量 150,000)とを入れ、65℃で16時間攪拌して透明な高分子溶液を得る(B溶液)。83 g のジメチルアセトアミドと 17 g のポリアクリロニトリル重合体とを混合して透明な溶液を得る(C溶液)。これら高分子溶液を電荷誘導紡糸装置のバレルに投入して、40個のニードルが取り付けられた3つのマルチノズルにA, B, C溶液をそれぞれ連結し、10～16 kV の電圧を与えた。この時、ノズルとコレクタ間の高さは10 cm にして取付けた。マルチノズルの連結順序は、A溶液に連結されたマルチノズル、B溶液に連結されたマルチノズル、C溶液に連結されたマルチノズルの順である。この時、コレクタにDMcT-ポリアニリン-ポリピロル-銅電極系電極を用いて、コレクタの移動速度を20 m/minとした。製造された多孔性高分子ウェブの厚さをマイクロメータで測定した。電極上にコーティングされた高分子ウェブの厚さは約60 μm であった。

【0067】【第10の実施の形態】第8の実施の形態と同一な方法を実施したが、コレクタには黒鉛陰極を用いた。黒鉛陰極の両面に吐出されるようにして、厚さ約 50 μm の高多孔性セパレータを被覆した。

【0068】【第11の実施の形態】20 g のジメチル*

*アセトアミドと 60 g のアセトンとを攪拌して混合した後、ここに20 g のポリフッ化ビニリデン重合体(Atochem, Kynar 761)を入れ、70℃で2時間攪拌し透明な高分子溶液を得る。同様な方法で20 g のポリアクリロニトリル重合体(Polyscience, 分子量 150,000)を入れ、60℃で4時間攪拌して透明な高分子溶液を得る。それぞれの高分子溶液を、70℃に維持されているそれぞれの電荷誘導紡糸装置のバレルに投入し、ノズルからコレクタ間の高さを7 cm に維持する。ノズルに15 kV の電圧を与えて一定の速度で硫黄とカーボンなどの導電剤との混合物で構成された正極に吐出して、厚さ約 50 μm の高多孔性高分子ウェブを積層した正極を得た。

【0069】【第12の実施の形態】攪拌器に80 g のN, N-ジメチルアセトアミドを投入した後、ここに20 g のポリイミド重合体を入れ、30℃で1時間攪拌して透明な高分子溶液を得る。この高分子溶液を電荷誘導紡糸装置のバレルに投入し、コレクタには銅棒を用い、この上にろ過紙として用いられるレゾールペーパー(Resol Paper)を載せた後、ノズルとバレルの温度を80℃に維持しながらノズルに12 kV の電圧を与え、一定の高さと一定の速度でレゾールペーパー上に吐出するようにして、厚さ約20 μm の高多孔性セパレータをコーティングした。

【0070】

【発明の効果】本発明によると、電荷誘導紡糸法により高速で多孔性高分子ウェブを製造することができ、製造された微細繊維状の多孔性高分子ウェブは、二次電池のセパレータ或いは電解質膜、二次金属電池の電解質膜或いはセパレータ、硫黄系二次電池の電解質膜或いはセパレータ、燃料電池のセパレータ、フィルタ、医療用創傷包帯、医療用バリヤウェブ、医療用組織培養支持体、MEMS/NEMS用センサーなどの様々な産業分野に応用可能である。製造された高分子ウェブを炭化或いは黒鉛化することにより電池の電極或いは水素貯蔵媒体としても使用可能であり、各種の機器の国産化、輸入代替及び輸出増大に有用に活用できる。

【0071】以上においては、本発明を特定の好適な実施の形態を例として挙げ図示し説明したが、本発明は前記の実施例に限定されず、本発明の精神を逸脱しない範囲内にて、当該発明の属する技術分野において通常の知識を有する者により様々な変更と修正が可能であろう。

フロントページの続き

(72)発明者 ソン・ム・ジョ
大韓民国、ソウル、ソンヴクーク、ソンプ
ク 1-ドン 168-174

(72)発明者 スク・ウォン・チュン
大韓民国、ソウル、カンブクーク、スヨウ
2-ドン、ピュクサン・アパートメント
13-1504

(72)発明者 スン・ウォン・チョイ
大韓民国、キュンキードー、コヤンシー、
イルサンーク、テユン・アパートメント
1707-1702

Fターム(参考) 4L047 AA13 AA19 BA08 CC12 DA00
5H021 CC02 EE02 EE04 EE06 EE07
EE10 EE11 EE12 EE15
5H026 AA06 BB00 BB04 BB08 CX03
EE18 HH05
5H029 AJ14 AK02 AK03 AL02 AL06
AL07 AL08 AL12 CJ08 CJ13
CJ22 DJ04 EJ12

